

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/19909 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 9/02,  
9/04, C08L 67/00

[DE/DE]; Gartenstrasse 33c, 67112 Mutterstadt (DE). YA-  
MAMOTO, Motonori [JP/DE]; Tannhäusering 83-85,  
68199 Mannheim (DE). SKUPIN, Gabriel [DE/DE];  
Zeppelinstr. 9, 67346 Speyer (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08913

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. September 2000 (12.09.2000)

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,  
Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, 81679 München  
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 43 774.2 13. September 1999 (13.09.1999) DE

Veröffentlicht:

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GRUTKE, Ste-  
fan [DE/DE]; Walter-Bruch-Str. 3, 67434 Neustadt  
(DE). MEHLER, Christof [DE/DE]; Mundenheimer  
Str. 222, 67061 Ludwigshafen (DE). WITT, Uwe

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIODEGRADABLE, THERMOPLASTIC MOLDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE, THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to a biodegradable, thermoplastic molding material that contains a) at least one biodegradable, thermoplastic copolyester and b) 0.01 to 15 % by weight of a hydrophobically modified phyllosilicate, based on the entire weight of the thermoplastic molding material. The invention further relates to a method for producing the molding material and to molded bodies, films and fibers produced from said molding material.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine biologisch abbaubare, thermoplastische Formmasse, enthaltend a) wenigstens einen biologisch abbaubaren, thermoplastischen Copolyester und b) 0,01 bis 15 Gew.-% wenigstens eines hydrophob modifizierten Schichtsilikats, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse, ein Verfahren zur Herstellung der Formmasse und Formkörper, Folien und Fasern aus der Formmasse.

WO 01/19909 A1

Biologisch abbaubare, thermoplastische Formmassen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine biologisch abbaubare, thermoplastische Formmasse, enthaltend

10 a) wenigstens einen biologisch abbaubaren, thermoplastischen Copolyester und

b) 0,01 bis 15 Gew.-% wenigstens eines hydrophob modifizierten Schichtsilikats, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse,

15

ein Verfahren zur Herstellung der Formmasse und Formkörper, Folien und Fasern aus der Formmasse.

20 Polymere, die biologisch abbaubar sind, d. h. unter Umwelteinflüssen in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen, sind seit einiger Zeit bekannt. Der Abbau erfolgt dabei in der Regel hydrolytisch und/oder oxidativ, zum überwiegenden Teil jedoch durch Einwirkung von Mikroorganismen, wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen. Y. Tokiba und T. Suzuki (Nature, 25 Band 270, Seite 76-78, 1977) beschreiben den enzymatischen Abbau von aliphatischen Polyestern, beispielsweise von Polyestern auf Basis von Bernsteinsäure und aliphatischen Diolen.

30 Nachteilig an solchen bioabbaubaren Polymeren ist, dass diese meist ungenügende mechanische oder anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. In vielen Fällen verhalten sich diese Eigenschaften sogar gegenläufig. Polyamide sind beispielsweise leicht und preiswert herzustellen und weisen z. T. hervorragende mechanische und anwendungstechnische Eigenschaften auf. Sie sind jedoch nur mäßig biologisch abbaubar. Dagegen zeigen aliphatische Polyester in der Regel eine sehr gute Abbaubarkeit. Ihre Verarbeitbarkeit ist jedoch häufig problematisch.

40 In der Literatur sind Versuche beschrieben, diesem Dilemma durch chemische Modifikation der Polyester zu entrinnen. So sind aus der WO 92-13019 Copolyester auf Basis überwiegend aromatischer

Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole bekannt, die zur Verbesserung ihrer biologischen Abbaubarkeit bis zu 2,5 Mol-% Metallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure oder kurzkettige Etherdiolsegmente enthalten.

5

Die EP-A 565235 beschreibt aliphatische Copolyester, die durch Einbau von [-NH-C(O)O-]-Gruppen ("Urethaneinheiten") modifiziert sind. Jedoch wird auch bei diesen Copolyestern nur ein für aliphatische Copolyester vergleichsweise langsamer biologischer Abbau beobachtet.

Witt et al. (Handout zu einem Poster auf dem International Workshop des Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, 21.-23.04.1994) beschreiben biologisch abbaubare Copolyester auf Basis von 1,3-Propandiol, Terephthalsäureester und Adipin- oder Sebacinsäure.

Nachteilig an diesen Copolyestern ist, dass daraus hergestellte Formkörper, insbesondere Folien, unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen.

Die ältere Deutsche Patentanmeldung P 4440858.7 (O.Z. 0050/45364) empfiehlt Copolyester, die sulfonatgruppenhaltige Verbindungen und Komponenten mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen in Mengen von bis zu 5 Mol-% enthalten. Durch Verwendung dieser Komponenten sind gezielte Verbesserungen von Eigenschaften möglich, jedoch muss für jeden Anwendungszweck eine geeignete massgeschneiderte Rezeptur erstellt werden.

Einen anderen Ansatz zur Lösung dieser Probleme beschreibt die DE-A-195 47 636. Diese offenbart thermoplastische Formmassen aus biologisch abbaubaren Polymeren, deren biologische Abbaubarkeit und mechanische Eigenschaften bzw. Verarbeitbarkeit durch einen hohen Füllgrad mit Füllmaterialien natürlicher Herkunft erreicht werden soll. Als biologisch abbaubare Polymere werden ausschließlich Polyesteramide mit hohem Amidanteil eingesetzt (größer als 50 Gew.-%). Die durch das Füllen mit Holzmehl bzw. Kaolin erreichte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird anhand der Messung des Zug-E-Moduls bestimmt. Um eine signifikante Verbesserung des Zug-E-Moduls zu erreichen, sind jedoch Füllgrade von 40 bis 50 Gew.-% notwendig. Solche hohen Füllgrade führen jedoch nachweislich zu einer Verschlechterung anderer mechanischer Eigenschaften, beispielsweise zu einer Versprödung. Auch die Verarbeitbarkeit ist durch Herabsetzung des Schmelzflusses beeinträchtigt. Darüber hinaus führt ein hoher Füllgrad nicht nur zur gewünschten Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit, sondern gleichzeitig zu einer unerwünschten Verkürzung der Standzeiten

der mit diesen Formmassen hergestellten Produkte, so dass solche Produkte in der Praxis kaum einzusetzen sind.

Es ist bekannt, dass sich die physikochemischen Eigenschaften von Polymeren durch Zusatz von Tonmineralien verbessern lassen (vergleiche H. K. G. Theng in "Information and Properties of Clay-Polymer Complexes", Elsevier, Amsterdam, 1979). Beispielsweise ist bekannt, z. B. aus der DE-A-38 08 623, Journal of Material Science, 1996, 31, Seite 3389-3396, und der DE 198 21 477.4, dass sich bei Polymeren, wie Polyamiden, Polystyrolen und Polyketonen durch Zusatz von Schichtsilikaten das Steifigkeitsverhalten der Polymere verbessern lässt. Dabei wird allerdings die Zähigkeit des erhaltenen Materials erniedrigt, was sich z. B. in einer geringeren Reißdehnung niederschlägt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Formmassen auf Basis von Copolyestern mit hoher biologischer Abbaubarkeit, insbesondere enzymatischer Abbaubarkeit, bereitzustellen, die verbesserte mechanische und anwendungstechnische Eigenschaften für ein breites Anwendungsgebiet aufweisen. Insbesondere sollen die für viele Anwendungsbereiche wichtigen Eigenschaften, wie die Streckspannung und die Verarbeitbarkeit, verbessert werden, ohne andere Eigenschaften, wie z. B. die Zähigkeit und die biologische Abbaubarkeit, ungünstig zu beeinflussen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Formmassen auf Basis von biologisch abbaubaren thermoplastischen Copolyestern, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse, 0,01 bis 15 Gew.-% hydrophobierte Schichtsilikate enthalten, eine deutliche Verbesserung des Streckmoduls und eine deutliche Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften zeigen, ohne dass wichtige andere Eigenschaften, insbesondere die Zähigkeit, die biologische Abbaubarkeit und die Standzeit der damit hergestellten Produkte für deren Anwendung ungünstig beeinflusst werden. Die gefundene Erhöhung des Streckmoduls bei den erfindungsgemäßen Verbundmaterialien ist dabei insbesondere für den Einsatz als Werkstoff zur Folienherstellung vorteilhaft. Überdies sind die erfindungsgemäßen Formmassen im Unterschied zu Formmassen auf Basis von Copolyestern mit konventionellen Füllstoffen besser verarbeitbar und auch für den Einsatz im Spritzguss geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die eingangs definierte biologisch abbaubare, thermoplastische Formmasse.

Geeignete erfindungsgemäße Formmassen enthalten vorzugsweise:

- 99,99 - 30 Gew.-% Copolyester,

- 0,01 - 15 Gew.-% hydrophob modifiziertes Schichtsilikat,
- 0 - 50 Gew.-% sonstige Füllstoffe, insbesondere faserförmige Füllstoffe,
- 0 - 5 Gew.-% Hilfsstoffe.

5

Copolyester im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, die in ihrem Polymergerüst Esterbindungen aufweisen und in der Summe über alle Polymermoleküle wenigstens zwei Arten von Wiederholungseinheiten enthalten, vorzugsweise:

10

- Polyester, die eine Hydroxycarbonsäurekomponente und wenigstens eine davon verschiedene Hydroxycarbonsäurekomponente oder wenigstens eine weitere, damit copolymerisierbare Komponente enthalten,

15

- Polyester, die eine Dicarbonsäurekomponente, eine Diolkomponente und gegebenenfalls wenigstens eine weitere, mit den vorgenannten Komponenten copolymerisierbare Komponente einpolymerisiert enthalten, wobei die Dicarbonsäurekomponente wenigstens zwei unterschiedliche Dicarbonsäuren und/oder die Diolkomponente wenigstens zwei unterschiedliche Diole umfasst und/oder die weitere Komponente mitverwendet wird, und

20

- Gemische aus wenigstens zwei unterschiedlichen Polyestern, ausgewählt unter Homo- und Copolyestern.

25

Bei der Herstellung der Copolyester kann man von der Säure selbst, ihren esterbildenden Derivaten und Gemische der Säure und ihrer esterbildenden Derivate ausgehen. Die Copolyester können untergeordnete Mengen Tri- und Polyolkomponenten, Diaminkomponenten und/oder Aminoalkoholkomponenten enthalten.

30

Thermoplastische Copolyester im Sinne dieser Erfindung sind Copolyester, die bei Zufuhr von thermischer und/oder mechanischer Energie erweichen oder schmelzen, ohne sich wesentlich zu zersetzen. Ein geeignetes Maß für die Zersetzung beim Erweichen und Schmelzen stellt der Molekulargewichtsabbau dar. Vorzugsweise lassen sich die Copolyester der erfindungsgemäßen Formmassen erweichen oder schmelzen, ohne dass der Molekulargewichtsabbau 20 %, vorzugsweise 15 % und besonders bevorzugt 10 % überschreitet. Biologisch abbaubar heisst im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise durch Mikroorganismen abbaubar.

35

40

Erfindungsgemäß geeignete Hydroxycarbonsäurekomponenten sind  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Milchsäure, Glykolsäure und  $\epsilon$ -Hydroxycarbonsäure, die in Form ihrer cyclischen Esterr bzw. Lactone, insbesondere  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,

45

$\delta$ -Valerolacton und insbesondere  $\epsilon$ -Caprolacton, sowie die Di- und Oligomere der vorgenannten Carbonsäuren, insbesondere Glykolid und Dilactid, zum Einsatz kommen können.

- 5 Beispiele biologisch abbaubarer, thermoplastischer Copolyester sind aliphatische Copolyester. Zu diesen zählen Copolymere wenigstens zweier aliphatischer Hydroxycarbonsäuren oder Lactone und Blockcopolymere unterschiedlicher Hydroxycarbonsäuren oder Lactone oder deren Mischungen.

10

Zu den aliphatischen Copolyestern zählen Co- oder Blockcopolymere auf der Basis von Milchsäure und weiteren Monomeren. Meist werden lineare Polylactide eingesetzt. Es können aber auch verzweigte Milchsäurepolymerisate verwendet werden. Als Verzweiger können

- 15 z. B. multifunktionelle Säuren oder Alkohole dienen. Beispielfhaft können Polylactide genannt werden, die im Wesentlichen aus Milchsäure oder deren  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylester oder deren Mischungen sowie mindestens einer aliphatischen  $C_4$ - bis  $C_{10}$ -Dicarbonsäure und mindestens einem  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Alkanol mit drei bis fünf Hydroxygruppen  
20 erhältlich sind.

- Weitere Beispiele für biologisch abbaubare, thermoplastische Copolyester sind Copolymere der 3-Hydroxybutansäure oder deren Mischungen mit der 4-Hydroxybutansäure und/oder der 3-Hydroxy-  
25 valeriansäure, insbesondere in einem Gewichtsanteil von bis zu 30, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% der letztgenannten Säure. Copolymere der Polyhydroxybutansäure können mikrobiell hergestellt werden. Verfahren zur Herstellung aus verschiedenen Bakterien und Pilzen sind z. B. den Nachr. Chem Tech. Lab. 39, 1112-1124 (1991)  
30 und der WO 96/09402 zu entnehmen.

- Diese aliphatischen Copolyester können daneben als Bausteine Diole und/oder Isocyanate enthalten. Darüber hinaus können die aliphatischen Copolyester auch Bausteine enthalten, die sich von  
35 tri- oder multifunktionellen Verbindungen wie Epoxiden, Säuren oder Triolen ableiten. Letztere Bausteine können einzeln oder es können mehrere davon oder auch zusammen mit den Diolen und/oder Isocyananten in den aliphatischen Copolyestern enthalten sein.

- 40 Verfahren zur Herstellung aliphatischer Copolyester sind dem Fachmann bekannt. Die aliphatischen Copolyester weisen im Allgemeinen Molekulargewichte (Zahlenmittelwert) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol auf.

- 45 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure Glycolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glykolid (1,4-Dioxan-2,5-dion),

- D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus
- 5 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von teilaromatischen Polyester die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon, ein.
- 10 Bevorzugte Copolyester enthalten vorzugsweise wenigstens eine Dicarbonsäure oder ein esterbildendes Derivat oder Mischungen davon (Komponente A), wenigstens eine Diolkomponente (Komponente B) und gegebenenfalls Tri- und Polyole, Di- und Polyamine, Aminoalkohole, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Tri- und Polycarbonsäuren, Bisoxazoline und Isocyanate (Komponente C).
- 15

- Zu den bevorzugten Copolyestern zählen Copolyester, die wenigstens drei Komponenten, ausgewählt unter Komponenten A und B, und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Komponenten C enthalten,
- 20 wobei die Komponente A wenigstens eine Dicarbonsäure oder ein esterbildendes Derivat oder Mischungen davon, die Komponente B wenigstens eine Diolkomponente und die Komponente C Tri- und Polyole, Di- und Polyamine, Aminoalkohole, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Tri- und Polycarbonsäuren, Bisoxazoline und
- 25 Isocyanate umfasst.

- Geeignet sind aliphatische Copolyester, die aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Mischungen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen oder deren Mischungen aufgebaut sind, sowohl als statistische Copolymere als auch als Blockcopolymere.
- 30

- Geeignete aliphatische Dicarbonsäuren haben im Allgemeinen 2 bis 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatome. Sie
- 35 können sowohl linear als auch verzweigt sein. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind in der Regel solche mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere solche mit 8 Kohlenstoffatomen. Prinzipiell können jedoch auch Dicarbonsäuren mit einer größeren Anzahl an
- 40 Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

- Beispielhaft zu nennen sind: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure,
- 45 Fumarsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Diglykolsäure, Itaconsäure, Maleinsäure

und 2,5-Norbornandicarbonsäure, worunter Adipinsäure bevorzugt ist.

Beispiele der in Betracht kommenden aliphatischen Copolyester sind solche, wie sie in der WO 94/14870 beschrieben sind, insbesondere aliphatische Copolyester aus Bernsteinsäure, dessen Diester oder deren Mischungen mit anderen aliphatischen Säuren bzw. Diestern wie Glutarsäure und Butandiol oder Mischungen aus diesem Diol mit Ethylenglycol, Propandiol oder Hexandiol oder deren Mischungen.

Aliphatische Copolyester dieser Art weisen im Allgemeinen Molekulargewichte (Zahlenmittelwert) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol auf.

Ebenso können die aliphatischen Copolyester statistische oder Block-Copolyester sein, die weitere Monomere enthalten. Der Anteil der weiteren Monomeren beträgt in der Regel bis zu 10 Gew.-%. Bevorzugte Comonomere sind Hydroxycarbonsäuren oder Lactone oder deren Mischungen.

Selbstverständlich können auch Mischungen aus zwei oder mehr Comonomeren und/oder weiteren Bausteinen, wie Epoxiden oder mehrfunktionellen aliphatischen oder aromatischen Säuren oder mehrfunktionellen Alkoholen, zur Herstellung der aliphatischen Copolyester eingesetzt werden.

Bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren weisen im Allgemeinen 8 bis 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 8 Kohlenstoffatome auf. Geeignet sind beispielsweise Naphthalindicarbonsäuren, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 1,5-Naphthalindicarbonsäure, und insbesondere Benzoldicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, bevorzugt Terephthalsäure und Isophthalsäure. Besonders bevorzugt ist Terephthalsäure.

Als esterbildende Derivate der oben genannten Dicarbonsäuren, die ebenso verwendbar sind, sind insbesondere die Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylester, wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl, Di-isopropyl, Di-n-butyl, Di-iso-butyl, Di-t-butyl, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl oder Di-n-hexylester zu nennen. Anhydride der Dicarbonsäuren können ebenfalls eingesetzt werden.

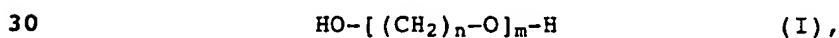
Dabei können die Dicarbonsäuren oder deren esterbildenden Derivate einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren davon eingesetzt werden.



Als Diolkomponente (Komponente B) kommen aromatische Diole, wie Naphthalindiole, insbesondere die 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-Dihydroxynaphthaline, bevorzugt 1,5-Dihydroxynaphthalin und 2,6-Dihydroxynaphthalin, Dihydroxybenzole, wie Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, insbesondere Resorcin und Hydrochinon, sowie Bisphenole, insbesondere Bisphenol A und Biphenyldiole, insbesondere o,o'-Biphenol, in Frage. Bevorzugt als Diolkomponente (Komponente B) kommen aliphatische Diole, wie verzweigte oder lineare Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und Cycloalkandiole mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen in Frage.

Beispiele geeigneter Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propan-diol, 1,3-Propan-diol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentan-diol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propan-diol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol); Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutan-diol. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Alkandiole verwendet werden. Bevorzugt ist 1,4-Butandiol.

Statt der vorgenannten Diolkomponenten oder vorzugsweise zusätzlich zu den vorgenannten Diolkomponenten können auch Etherfunktionen enthaltende Dihydroxyverbindungen, vorzugsweise Etherfunktionen enthaltende Dihydroxyverbindungen der Formel I,



in der n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12, vorzugsweise für 2, 3, 4 oder 6 steht, und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 steht. Als Etherfunktionen enthaltende Dihydroxyverbindungen setzt man bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF), besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykol, ein. Geeignet sind auch Mischungen davon oder Verbindungen, die unterschiedliche Variablen n aufweisen (siehe Formel I), beispielsweise Polyethylenglykol, das Propylen-einheiten (n = 3) enthält oder umgekehrt, beispielsweise erhältlich durch Polymerisation nach an sich bekannten Methoden, z. B. durch abwechselndes Aufpolymerisieren von Ethylenoxid und Propylenoxid, besonders bevorzugt ein Polymer auf Basis von Polyethylenglykol, mit unterschiedlichen Variablen n, wobei Einheiten gebildet aus Ethylenoxid überwiegen. Das Molekulargewicht ( $M_n$ ) des

Polyethylenglykols wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8 000, bevorzugt von 600 bis 3 000 g/mol.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform können beispielsweise als 5 Diolkomponente (Komponente B) 15 bis 99,8, bevorzugt 60 bis 99,5 Mol-% der Diole und 0,2 bis 85, bevorzugt 0,5 bis 30 Mol-%, der vorgenannten Ethergruppen enthaltenden Dihydroxyverbindungen für die Herstellung der Polyester verwendet werden.

- 10 Abhängig davon, ob ein Überschuss an Säure- oder OH-Endgruppen gewünscht wird, kann entweder die Komponente A oder die Komponente B im Überschuss eingesetzt werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann das Molverhältnis der eingesetzten Komponenten A zu B im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, bevorzugt im Bereich 15 von 0,6:1 bis 1,1:1 liegen.

Teilaromatische Copolyester werden mit Vorteil verwendet. Diese enthalten in der Komponente A oder B, bezogen auf die jeweilige Komponente, vorzugsweise 5 bis 95 Mol-% und insbesondere 20 bis 20 70 Mol-% aromatische Verbindungen.

- Besonders bevorzugt für die erfindungsgemäßen Formmassen sind daher Copolyester, die als Komponente A 30 bis 95 Mol-% wenigstens einer aliphatischen Dicarbonsäure und 5 bis 70 Mol-% wenigstens 25 einer aromatischen Dicarbonsäure oder esterbildende Derivate dieser Dicarbonsäuren oder Gemische der Dicarbonsäuren und ihrer esterbildenden Derivate, und als Komponente B vorzugsweise wenigstens eine Diolkomponente, ausgewählt unter C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkandiolen und C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkandiolen oder Mischungen davon, enthalten. 30 halten.

- Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere für die Herstellung von Folienmaterialien, ist es von Vorteil, wenn die Komponente A wenigstens 20 Mol-% und insbesondere wenigstens 35 30 Mol-% wenigstens einer aromatischen Dicarbonsäure oder ihrer esterbildenden Derivate enthält.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente A 30 bis 70 Mol-%, insbesondere 40 bis 60 Mol-% einer aliphatischen Dicarbonsäure und 30 bis 70 Mol-%, insbesondere 40 bis 40 60 Mol-% einer aromatischen Dicarbonsäure oder ihrer esterbildenden Derivate.

- Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäuren in solchen teilaromatischen Copolyestern sind Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, 45 Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Acelainsäure und Sebacinsäure, insbesondere Bernsteinsäure, Adipinsäure und Sebacin-

## 10

säure und besonders bevorzugt Adipinsäure. Bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren in solchen teilaromatischen Copolyestern sind Benzoldicarbonsäuren.

5 Vorzugsweise enthalten die Copolyester der erfindungsgemäßen Formmassen als Komponenten A

- 10 - 5 bis 70 Mol-%, bevorzugt 20 bis 65 Mol-% und besonders bevorzugt 40 bis 60 Mol-% wenigstens einer Benzoldicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, oder eines esterbildenden Derivats dieser Carbonsäuren, insbesondere Terephthalsäuredialkylester, besonders bevorzugt Terephthalsäuredimethylester, oder Gemische davon, und
- 15 - 30 bis 95 Mol-%, bevorzugt 35 bis 80 Mol-% und besonders bevorzugt 40 bis 60 Mol-% wenigstens einer Dicarbonsäure, ausgewählt unter Malon-, Bernstein- und Adipinsäure, insbesondere Adipinsäure, oder esterbildenden Derivaten dieser Carbonsäuren oder Gemische davon.

20

Die Herstellung der teilaromatischen Copolyester ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

- Die bevorzugten teilaromatischen Copolyester sind charakterisiert
- 25 durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere im Bereich von 10 000 bis 40 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 50 bis 400, insbesondere im Bereich von 100 bis 300 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol; Gew.-Verhältnis 50/50, bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer und einer Temperatur von 25 °C) und einem Schmelzpunkt im
  - 30 Bereich von 60 bis 170, bevorzugt im Bereich von 80 bis 150 °C.

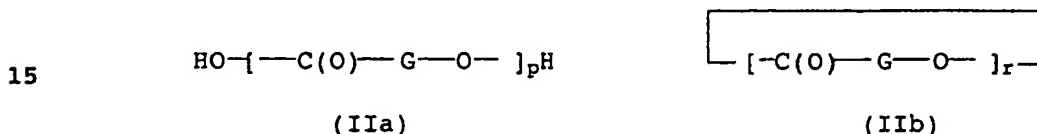
- Unter teilaromatischen Copolyestern sollen auch Polyesterderivate verstanden werden, wie Polyetherester, Polyesteramide oder Polyetheresteramide. Zu den geeigneten biologisch abbaubaren teilaromatischen Copolyestern gehören lineare nicht kettenverlängerte Polyester (WO 92/09654). Bevorzugt werden kettenverlängerte und/oder verzweigte teilaromatische Copolyester. Letztere sind aus den eingangs genannten Schriften, WO 96/15173 bis 15176, 21689
- 40 bis 21692, 25446, 25448 oder der WO 98/12242, bekannt, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird. Mischungen unterschiedlicher teilaromatischer Polyester kommen ebenso in Betracht wie Blends von teilaromatischen Polyestern oder Copolyestern mit Stärke oder modifizierter Stärke, Cellulose oder modifizierter Cellulose, Copolymeren oder Blockcopolymeren auf Basis von Milchsäure und Po-
  - 45

lyhydroxyalkanoaten, oder Copolymeren oder Blockcopolymeren auf Basis weiterer, von Milchsäure verschiedenen Hydroxycarbonsäuren.

Neben den Komponenten A und B können die Polyester, auf denen die 5 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen basieren, bzw. die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, weitere Komponenten enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können eine oder mehrere Kompo- 10 nenten C enthalten, die ausgewählt sind unter

C1) mindestens einer Hydroxycarbonsäure oder Formel IIa oder IIb

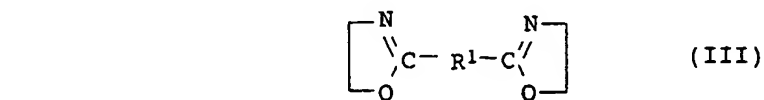


20 in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1 500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_q-$ , wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,  $-\text{C(R)H}-$  und  $-\text{C(R)HCH}_2$ , wobei R für Methyl oder Ethyl steht,

25 C2) mindestens einem Amino- $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{12}$ -alkanol oder mindestens einem Amino- $\text{C}_5$ -bis  $\text{C}_{10}$ -cycloalkanol oder Mischungen davon,

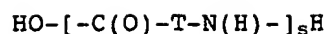
C3) mindestens einem Diamino- $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkan,

30 C4) mindestens einem 2,2'-Bisoxazolin der allgemeinen Formel III

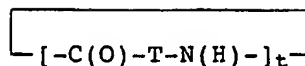


wobei  $\text{R}^1$  eine Einfachbindung, eine  $(\text{CH}_2)_z$ -Alkylengruppe, mit  $z = 2, 3$  oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet,

40 C5) mindestens einer Aminocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe der natürlichen Aminosäuren, der Polyamide mit einem Molekulargewicht von höchstens 18 000g/mol, erhältlich durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen, und Verbindungen der For- 45 meln IV a und IVb,



(IVa)



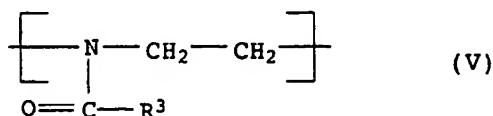
(IVb)

5

in der s eine ganze Zahl von 1 bis 1 500 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und T für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  
 10  $-(\text{CH}_2)_n-$ , wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,  
 $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$  und  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$ , wobei  $\text{R}^2$  für Methyl oder Ethyl steht,

und Polyoxazolinen mit der wiederkehrenden Einheit V,

15



20

in der  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl, unsubstituierten oder mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppen bis zu dreifach substituiertes Phenyl oder für Tetrahydrofuryl steht,

25 oder unter Mischungen aus C1) bis C5).

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure C1) ein: Glycolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid

30 (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxy-  
 35 valeriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von teilaromatischen Polyester die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon.

40 Die Hydroxycarbonsäuren können beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Menge an A und B verwendet werden.

Als Amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -alkanol oder Amino- $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$ -cyloalkanol (Komponente  
 45 C2), wobei hierunter auch 4-Aminomethylcyclohexanmethanol fallen soll, setzt man bevorzugt Amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -alkanole wie 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol

sowie Amino-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkanole wie Aminocyclopentanol und Aminocyclohexanol oder Mischungen davon ein.

Als Diamino-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkan (Komponente C3) setzt man bevorzugt Diamino-C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alkane ein wie 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin, "HMD").

Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann 0,5 bis 99,5, bevorzugt 70 bis 98,0 Mol-% der Diolkomponente B, 0,5 bis 99,5, bevorzugt 0,5 bis 50 Mol-% C2 und von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 35 Mol-% C3, bezogen auf die Molmenge von B, C2 und C3, für die Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden.

Die 2,2'-Bisoxazoline C4 der allgemeinen Formel III sind im Allgemeinen erhältlich durch das Verfahren aus Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), S. 287-288. Besonders bevorzugte Bisoxazoline sind solche, in denen R<sup>1</sup> eine Einfachbindung, eine (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-Alkylengruppe, mit q = 2,3 oder 4 wie Methylen, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, oder eine Phenylengruppe bedeutet. Als besonders bevorzugte Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazolinyl)methan, 1,2-Bis(2-oxazolinyl)ethan, 1,3-Bis(2-oxazolinyl)propan oder 1,4-Bis(2-oxazolinyl)butan, insbesondere 1,4-Bis(2-oxazolinyl)benzol, 1,2-Bis(2-oxazolinyl)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazolinyl)benzol genannt.

Zur Herstellung der teilaromatischen Polyester können beispielsweise 70 bis 98 Mol-% Komponente B, bis zu 30 Mol-% C2 und 0,5 bis 30 Mol-% C3 und 0,5 bis 30 Mol-% C4, jeweils bezogen auf die Summe der Molmengen der Komponenten B, C2, C3 und C4, verwendet werden. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich 0,1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-%, der Komponente C4 einzusetzen, bezogen auf das Gesamtgewicht von A und B.

Als Komponente C5 können natürliche Aminocarbonsäuren verwendet werden. Zu diesen zählen Valin, Leucin, Isoleucin, Threonin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Lysin, Alanin, Arginin, Aspartamsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Prolin, Serin, Trypsin, Asparagin oder Glutamin.

Bevorzugte Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formeln IVa und IVb sind die, worin s eine ganze Zahl von 1 bis 1 000 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2 bedeuten und T ausgewählt ist aus der Gruppe Phenylen und -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, wobei n 1, 5 oder 12 bedeutet.

Ferner kann C5 auch ein Polyoxazolin der allgemeinen Formel V sein. C5 kann aber auch eine Mischung unterschiedlicher Amino-carbonsäuren und/oder Polyoxazoline sein.

- 5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann C5 in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B, eingesetzt werden.

- Als weitere Komponenten, die optional zur Herstellung der teil-  
10 aromatischen Polyester eingesetzt werden können, zählen Verbindungen, die mindestens drei zur Esterbildung befähigte Gruppen enthalten.

- Diese Verbindungen enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle  
15 Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte solche Verbindungen haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielhaft seien genannt:

20

Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure;  
Triole und/oder Polyole, wie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrithylolpropan, Sorbit, Erythrit, und 1,3,5-Trihydroxybenzol;

- 25 Polyethertrirole;

Trimesinsäure;  
Trimellitsäure, -anhydrid;  
Pyromellitsäure, -dianhydrid und  
Hydroxyisophthalsäure.

30

Verbindungen, die mindestens drei zur Esterbildung befähigte Gruppen enthalten, werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 4 Mol-%, bezogen auf die Komponente A, eingesetzt.

35

Ebenfalls geeignete Komponenten C sind Isocyanate. Es können aliphatische oder aromatische Diisocyanate oder höherfunktionelle aliphatische oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, die 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, und besonders bevorzugt 2 oder 3

- 40 reaktionsfähige Isocyanatgruppen aufweisen. Als Diisocyanate

setzt man man bevorzugt Toluylen-2,4-diisocyanat,  
Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat,  
2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat,  
Naphthylen-1,5-diisocyanat, Xylylen-diisocyanat und Hexamethylen-

- 45 diisocyanat verstanden.

Darunter sind 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie Hexamethylendiisocyanat besonders bevorzugt. Hexamethylendiisocyanat ist ganz besonders bevorzugt. Im Allgemeinen können die Isocyanate, insbesondere letztere Diisocyanate, auch als Mischung 5 eingesetzt werden.

Als Isocyanat mit drei reaktiven Isocyanatgruppen kommt auch Tri(4-isocyanophenyl)methan in Betracht. Ebenfalls geeignet als Isocyanatkomponente mit mehreren reaktiven Isocyanatgruppen sind 10 Addukte von Diisocyanaten an mehrwertige Alkohole oder mehrwertige Amine. Beispielsweise geeignet sind die vorstehend genannten Di-isocyanate und die vorstehend genannten Diole, ethergruppenhaltigen Dihydroxyverbindungen und die vorstehend genannten Tri- und Polyole. Ebenfalls geeignet als Isocyanate mit mehreren reaktiven Isocyanatgruppen sind die Addukte von Diisocyanaten, insbesondere 15 der vorstehend genannten Diisocyanate an die vorstehend genannten Di- und Polyamine. Bevorzugte Isocyanatkomponenten mit mehreren reaktiven Isocyanatgruppen sind die Isocyanurate und Biurete, bevorzugt Isocyanurate, von Diisocyanaten, vorzugsweise 20 aliphatischen Diisocyanaten. Zu den besonders bevorzugten Isocyanaten, die mehrere reaktiven Isocyanatgruppen aufweisen, zählen Isocyanurate, die sich von Alkylendiisocyanaten oder Cycloalkylendiisocyanaten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z. B. Isophorondiisocyanat, ableiten. 25 Dabei können die Alkylendiisocyanate sowohl linear als auch verzweigt sein. Besonders bevorzugt werden Isocyanurate, die auf n-Hexamethylendiisocyanat basieren.

Falls mitverwendet, wird die Isocyanatkomponente im Allgemeinen 30 in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 4 Mol.-%, bezogen auf die Summe der Molmengen der Komponenten von A und B verwendet.

In untergeordneten Mengen, z. B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das 35 Gesamtgewicht der Isocyanatkomponente, kann diese auch Urethiongruppen, beispielsweise zum Verkappen der Isocyanatgruppen, enthalten.

Darüber hinaus können die Copolyester der erfindungsgemäßen Form- 40 massen Divinylether enthalten. Als Divinylether kann man im Allgemeinen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Divinylether einsetzen. Bevorzugt verwendet werden 1,4-Butandiol-divinylether, 1,6-Hexandiol-divinylether oder 1,4-Cyclohexandimethanol-divinylether oder Mischungen davon.



Bevorzugt werden die Divinylether in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere von 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A und B, eingesetzt.

5 Vorzugsweise enthalten die biologisch abbaubaren, thermoplastischen Formmassen wenigstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 50 Gew.-% und insbesondere wenigstens 70 Gew.-% wenigstens eines biologisch abbaubaren, thermoplastischen Copolyesters, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse.

10

Die biologisch abbaubaren, thermoplastischen Formmassen enthalten erfindungsgemäß 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse, wenigstens ein hydrophob modifiziertes Schichtsilikat bzw. Phyllosilikat.

Für die Verwendung als Folienmaterial oder Fasermaterial enthalten 20 die biologisch abbaubaren, thermoplastischen Formmassen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 6 Gew.-% wenigstens eines hydrophob modifiziertes Schichtsilikats bzw. Phyllosilikats, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse.

25

Für die Verwendung der biologisch abbaubaren, thermoplastischen Formmassen für den Spritzguss enthalten diese vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% wenigstens eines hydrophob modifiziertes 30 Schichtsilikats bzw. Phyllosilikats, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse.

Unter Schicht- bzw. Phyllosilikaten versteht man im Allgemeinen Silikate, in welchen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in zweidimensionalen un- 35 endlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ ). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

40

Als Beispiele für synthetische und natürliche Schichtsilikate (Phyllosilikate) seien Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidellit, Talkum, Nontronit, Stevensit, Bentonit, 45 Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit und Fluor enthaltende synthetische Mica-Typen genannt.

Unter hydrophob modifizierten Schichtsilikaten im Sinne der Erfindung sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit Hydrophobierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert und eine gleichartige Polarität zum Polymeren erzielt wird. Eine solche Vergrößerung der Schichtabstände und/oder eine Änderung der Polarität bis zum Auflösen des Mineralverbandes wird auch als Delaminieren bezeichnet. Die Schichtdicken (mineralische Schicht + Hydrophobierungsmittel) derartiger Silikate nach der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Å, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Å. Die Hydrophobierung erfolgt in der Regel vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen.

Durch anschließende Mischung z. B. durch Konfektionierung des hydrophobierten Schichtsilikates mit Copolyestern erfolgt eine nochmalige Aufweitung der Schichten, welche in den Formmassen vorzugsweise zu einem Schichtabstand von mindestens 30 Å, insbesondere mindestens 40 Å führt. Alternativ kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren, thermoplastischen Formmassen die Copolymerisation wenigstens eines Teils der die Copolyester konstituierenden Komponenten und/oder wenigstens Teilmengen der die Copolyester konstituierenden Komponenten bereits in Gegenwart von hydrophobiertem Schichtsilikat vorgenommen werden.

Vorzugsweise weist das hydrophob modifizierte Schichtsilikat in der Formmasse einen Schichtabstand im Bereich von 5 bis 200 Å, insbesondere 35 bis 150 Å und besonders bevorzugt 45 bis 100 Å, auf.

Geeignete organische Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste, tragen können. Vorzugsweise ist wenigstens ein organischer Rest, insbesondere ein oder zwei organische Reste, unter Kohlenwasserstoffen mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

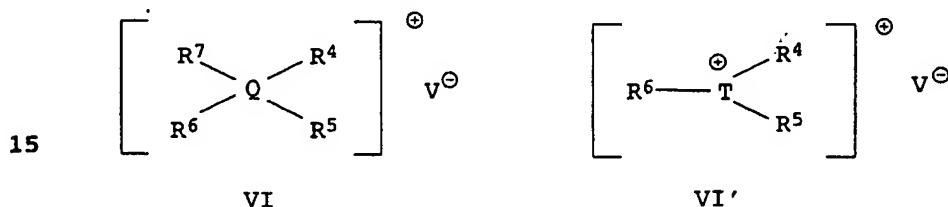
Die Kationen der Schichtsilikate werden durch diese organischen Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände und die Polarität eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen Monomeren oder Polymeren, in welches das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen. Die Menge der austauschbaren Metallionen wird üblicherweise

in Milliäquivalenten (meq) pro 100 g Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauschkapazität bezeichnet.

Vorzugsweise weist das Schichtsilikat vor der Hydrophobierung  
 5 eine Kationenaustauschkapazität von mindestens 50 meq, insbesondere mindestens 60 meq und besonders bevorzugt von 80 bis 130 meq/100 g auf.

Als geeignete Hydrophobierungsmittel seien beispielsweise solche  
 10 der allgemeinen Formel VI und/oder VI' genannt:



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen oder

25  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit Q für einen nichtaromatischen heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen oder

30  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  gemeinsam mit Q für einen heteroaromatischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen, wobei die Kohlenwasserstoffreste gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, unabhängig ausgewählt unter Hydroxy, Alkoxy und Aryl, aufweisen, und

35 Q für Phosphor oder Stickstoff,

T für Sauerstoff oder Schwefel,

$V^{\ominus}$  ein Anion oder ein Anionenäquivalent steht.

40 Geeignete Anionen ( $V^{\ominus}$ ) leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei als Anionen Halogenide wie Chlorid, Bromid, Fluorid oder Iodid sowie Sulfat, Hydrogensulfat, Sulfonat, (Di)hydrogenphosphat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat und insbesondere Acetat bevorzugt sind.

Geeignet sind beispielsweise Ammoniumionen, die einen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und drei weitere Reste, unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, aufweisen.

5

Als Alkylammoniumionen sind z. B. Laurylammonium-, Myristylammonium-, Palmitylammonium-, Stearylammmonium-, Pyridinium-, Octadecylammonium-, Monomethyloctadecylammonium-, Dimethyloctadecylammoniumionen und Stearylbishydroxyethylmethylanmoniumionen, z. B.

10 StearylbishydroxyethylmethylanmoniummethyIsulfat, bevorzugt.

Als geeignete Phosphoniumionen seien beispielsweise Dicosyltrimethylphosphonium, Hexatriacontyltricyclohexylphosphonium, Octadecyltriethylphosphonium, Dicosyltriisobutylphosphonium, Methyltrienonylphosphonium, Ethyltrihexadecylphosphonium, Dimethyldidecylphosphonium, Diethyldioctadecylphosphonium, Octadecyldiethylallylphosphonium, Trioctylvinylbenzylphosphonium, Dioctydecylethylhydroxyethylphosphonium, Docosyldiethyldichlorbenzylphosphonium, Octylnonyldecylpropargylphosphonium, Triisobutylperfluordecylphosphonium, Eicosyltrihydroxymethylphosphonium, Triacetyltriscyanethylphosphonium und Bis-trioctylethylendiphosphonium genannt.

Weitere geeignete Hydrophobierungsmittel sind u. a. in der  
25 WO 93/4118, WO 93/4117, EP-A 398 551 und DE-A 36 32 865 beschrieben.

Besonders geeignet als Hydrophobierungsmittel für die hydrophob modifizierten Schichtsilikate sind Trialkylammoniumsalze und Tetraalkylammoniumsalze.  
30

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension hydrophobiert. Das bevorzugte Suspendiermittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Es kann vorteilhaft sein, zusammen mit dem wässrigen Medium einen Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Heptan, einzusetzen, da die hydrophobierten Schichtsilikate mit Kohlenwasserstoffen gewöhnlich verträglicher sind als mit Wasser.

40

Weitere geeignete Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittels zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise hydrophober wird und aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausches entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so dass das hydropho-

bierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z. B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wässrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur (etwa 20 °C) und 80 °C.

- 10 Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate einen Schichtabstand von 5 bis 100 Å, vorzugsweise von 5 bis 50 Å und insbesondere von 8 bis 20 Å auf. Der Schichtabstand bedeutet üblicherweise den Abstand von der Schichtunterkante der oberen Schicht zur Schichtoberkante der unteren Schicht. Die Länge der Blättchen beträgt üblicherweise bis zu 2 000 Å, vorzugsweise bis zu 1 500 Å.

- Neben den hydrophobierten Schichtsilikaten können die biologisch abbaubaren Copolyester Zusatzstoffe enthalten, die man während des Polymerisationsvorganges in irgendeine Stufe oder nachträglich, beispielsweise in eine Schmelze der biologisch abbaubaren Copolyester, einarbeiten kann. Beispielfhaft werden Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Gleit- und Trennmittel, Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Farbstoffe, insbesondere fluoreszierende Farbstoffe oder Füllstoffe genannt.

- Bezogen auf die biologisch abbaubaren Copolyester kann man den Formmassen bis zu 70 Gew.-% Zusatzstoffe zusetzen. Je nach Anwendungsform können die Formmassen beispielsweise 0,1 bis 50 Gew.-% oder 1 bis 30 Gew.-% Zusatzstoffe enthalten. Geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise teilchenförmige, nicht hydrophob modifizierte Füllmaterialien, wie Ruß, Ligninpulver, Eisenoxide, Tonmineralien, Erze, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid, sowie Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z. B. Tocopherol (Vitamin E), organische Phosphorverbindungen, Mono-, Di- und Polyphenole, Hydrochinone, Diarylamine, Thioether. Als Nukleierungsmittel kommt z. B. Talkum in Betracht. Gleit- und Formtrennmittel auf Basis von Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, höheren Carbonsäuren, Metallsalzen höherer Carbonsäuren wie Calcium- oder Zinkstearat, oder Montanwachsen konnten auch als Zusatzstoffe enthalten sein. Solche Stabilisatoren etc. sind in Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 24 bis 28 ausführlich beschrieben.

- 45 Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin faserförmige Füllstoffe enthalten.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Glasfasern, Kohlenstoff-Fasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern, insbesondere aus E-Glas, besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Schlichte vorbehandelt sein. Geeignete Schichten gehen zum Beispiel zurück auf organische Verbindungen mit einer Silan-, (Poly)Urethan- oder Epoxyfunktionalität. Unter den Silanschichten sind Aminosilanschichten bevorzugt. Es können auch Mischungen aus Silan-, (Poly)Urethan- und/oder Epoxyverbindungen als Schlichtematerial zum Einsatz kommen. Gleichfalls möglich ist, dass geeignete Schlichtematerialien auf polyfunktionelle Verbindungen zurückgehen, also beispielsweise auf Aminosilane mit (Poly)urethan- oder Epoxyfunktionalität. Bevorzugte Silanschichten sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die faserförmigen Füllstoffe, zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Als Gleitmittel kommt zum Beispiel Erucasäureamid in Betracht. Ruße oder Titanoxid können beispielsweise als Pigmente verwendet werden. Technische Verwendung finden Rutil und Anatas, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z. B. Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden, Oxiden des Zink, oder Siloxanen beschichtet sind. Unter Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Aufl., 1980). Als geeignet seien Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die durch thermische Herstellung erhältlichen Thermalruße genannt. Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  und die Oberflächen im Bereich von  $10^2$  bis  $10^4$   $\text{m}^2/\text{g}$  (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von  $10^2$  bis  $10^3$   $\text{ml}/100$  g (ASTM D 2414).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse kann das hydrophobisierte Schichtsilikat, insbesondere ein auf die vorstehende Weise hydrophobisiertes Schichtsilikat, anschließend in Suspension oder als Feststoff mit dem Copolyester gemischt und/oder homogenisiert werden. Geeignete Verfahren zum Mischen und/oder Homogenisieren sind dem Fachmann bekannt. Hierzu zählen z. B. Kneten, Rühren, Extrudieren. In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Formmassen dadurch erhalten werden, dass

man wenigstens einen Copolyester mit wenigstens einem hydrophob modifizierten Schichtsilikat nach allgemein bekannten Verfahren vermischt und/oder homogenisiert, z. B. mittels Extrusion, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 260 °C und bevorzugt im Bereich von 140 bis 220 °C. Ein solches Vermischen und/oder Homogenisieren wird auch als Konfektionieren bezeichnet. Gegebenenfalls kann das hydrophobierte Schichtsilikat, insbesondere ein in vorstehender Weise hydrophobiertes Schichtsilikat, in Suspension oder als Feststoff mit wenigstens einem Teil und/oder wenigstens einer Teilmenge der den Copolyester konstituierenden Komponenten gemischt und/oder homogenisiert werden, wobei ein das hydrophobierte Schichtsilikat enthaltender Copolyester bzw. eine das hydrophobierte Schichtsilikat enthaltende Formmasse gebildet wird. Die Copolymerisation der Komponenten kann auch in Gegenwart des hydrophobierten Schichtsilikats in üblicher Weise durchgeführt werden. Durch eine wenigstens teilweise Copolymerisation der den Copolyester konstituierenden Komponenten in Gegenwart des hydrophobierten Schichtsilikats lassen sich zum Teil Formmassen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften erreichen.

Zweckmäßigerweise erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen durch Vermischen und/oder Homogenisieren der Bestandteile, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 220 bis 260 °C in üblichen Mischvorrichtungen, wie Knetern, Banbury-Mischern und Einschnuckenextrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Bestandteile kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls drei der Bestandteile vorgemischt werden, oder es können auch alle Bestandteile gemeinsam gemischt werden, wobei die Bestandteile sowohl als Feststoffe als auch in Suspension homogenisiert werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wie vorstehend beschriebenen Formmassen, wobei man wenigstens einen Copolyester und wenigstens ein hydrophobiertes Schichtsilikat und gegebenenfalls sonstige Zusätze vermischt und unter Erweichen oder Schmelzen wenigstens des Copolyesters homogenisiert.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wie vorstehend beschriebenen Formmassen, wobei man wenigstens einen Teil der den Copolyester konstituierenden Komponenten, vorzugsweise der Komponente B, und gegebenenfalls wenigstens einem Teil der sonstigen Zusätze mit dem hydrophobierten Schichtsilikat vermischt und/oder homogenisiert, den Rest der Komponenten und gegebenenfalls wenigstens einen weiteren

Teil der sonstigen Zusätze zugibt und die so erhaltene Mischung zur Reaktion bringt, wobei ein das Schichtsilikat enthaltender Copolyester gebildet wird.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können in bekannter Weise, z. B. durch Extrusion und/oder Spritzgießen, weiterverarbeitet werden. In der Regel werden die erfindungsgemäßen Formmassen übliche, mit der jeweiligen Weiterverarbeitung abgestimmte Zusätze enthalten. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt.

10

Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Folien zeigen eine zumindest vergleichbare Reißfestigkeit bei gleichzeitig erhöhter Streckspannung und verbesserter oder vergleichbarer Reißdehnung auf. Die Kompostierung der Folien wird durch den

15 erfindungsgemäßen Zusatz an Schichtsilikat kaum beeinflusst. Eine Verringerung der Standzeit wird ebenfalls nicht beobachtet.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen ermöglichen im Unterschied zu ungefüllten Formmassen die Verarbeitung im Spritzguß. Auch hier-
- 20 bei ist eine Verbesserung der Streckspannung und eine Verbesserung des E-Moduls zu verzeichnen, ohne dass die Reißfestigkeit nennenswert herabgesetzt wird. Ein negativer Einfluss auf die Kompostierung wird nicht beobachtet.

- 25 Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen erhaltenen Formkörper, Folien oder Fasern sind neu und damit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

30

#### Beispiele

- I. Herstellung der Formmassen durch Vermischen von Copolyester und hydrophobiertem Schichtsilikat (Konfektionierung)
- 35

- Ia Die Herstellung des Copolyesters erfolgte in einem Reaktor in einer Stickstoffatmosphäre. Im Reaktor wurden
- 40 4 700 g 1,4-Butandiol, 7 000 g Adipinsäure und 10 g Tetraäthylorthotitanat (TBOT) bei einer Temperatur von 230 bis 240 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des bei der Reaktion gebildeten Wassers wurden 7 620 g Dimethylterephthalat, 3 900 g 1,4-Butandiol und weitere 10 g TBOT zugegeben und der Ansatz auf
- 45 180 °C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Innerhalb von



2 Stunden wurde auf 230 °C erhitzt und 2 g phosphorige Säure zugegeben und der Reaktor innerhalb von einer Stunde auf ca. 1 mbar Druck evakuiert. Bei 250 °C und ca. 1 mbar wurde weitere zwei Stunden kondensiert und das im Überschuss eingesetzte 1,4-Butandiol abdestilliert.

Ib Der wie oben hergestellte Copolyester wurde mittels eines Zweiwellenextruders ZSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer bei 160 °C mit den in der Tabelle angegebenen Mengen entweder (erfindungsgemäße Beispiele B1 bis B3) eines mit Stearylbishydroxyethylmethylammoniummethylsulfat hydrophobierten Montmorillonits (Cloisit 30 A der Firma Southern Clay Product) oder (Vergleichsbeispiele VB2 bis VB5) mit Kreide konfektioniert und die erhaltene Formmasse granuliert.

II. Herstellung einer Formmasse durch Polykondensation der Komponenten des Copolyesters in Gegenwart des hydrophobierten Schichtsilikats (*in situ*-Herstellung der Formmasse)

Die Herstellung der Formmasse erfolgte in einem Rührreaktor in einer Stickstoffatmosphäre. Im Reaktor wurden 1100 g (= 6 %) eines mit Stearylbishydroxyethylmethylammoniumdimethylsulfat hydrophobierten Montmorillonits (Cloisit 30 A der Firma Southern Clay Product) bei 80 °C in 4 700 g 1,4-Butandiol gequollen. Anschließend wurden 7 000 g Adipinsäure und 10 g Tetrabutylorthotitanat (TBOT) zugegeben und bei einer Temperatur von 230 bis 240 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des bei der Reaktion gebildeten Wassers wurden 7 620 g Dimethylterephthalat, 4 700 g 1,4-Butandiol und weitere 10 g TBOT zugegeben und der Ansatz auf 180 °C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Innerhalb von 2 Stunden wurde auf 230 °C erhitzt und 2 g phosphorige Säure zugegeben und der Reaktor innerhalb von einer Stunde auf ca. 1 mbar Druck evakuiert. Bei 250 °C und ca. 1 mbar wurde weitere zwei Stunden kondensiert und das im Überschuss eingesetzte 1,4-Butandiol abdestilliert.

III. Herstellung von Formkörpern durch Spritzguss

IIIa Die unter I. und II. erhaltenen Formmassen wurden bei 160 °C geschmolzen und spritzgusstechnisch verarbeitet. Die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften und Ermittlung der Bioabbaubarkeit sind in Tabelle 1 zusammenge-

## 25

- 5 fasst. Die Bioabbaubarkeit wurde wie folgt bestimmt: Die Prüfstäbchen wurden gewogen in verschließbaren Behältern in gesiebttem Kompost eingegraben. Die Behälter wurden verschlossen und 8 bzw. 12 Wochen bei 56 °C gelagert. Anschließend grub man die Stäbchen aus, spülte den Kompost mit Wasser ab und trocknete 16 h bei ca. 30 °C unter Vakuum. Anschließend wurde zurückgewogen.
- 10 IIIB Zum Vergleich wurden Spritzgussversuche mit dem unkonfektionierten, wie unter Ia beschrieben hergestellten Copolyester und mit einem wie unter Ia beschrieben hergestellten Copolyester, der mit einem konventionellen Füllmaterial (Kreide) auf einen Füllgrad von 15, 30, 45 und 60 Gew.-% konfektioniert war, durchgeführt. In keinem
- 15 Fall konnten Probeformkörper gemäß ISO 527 erhalten werden, da sich die Probeformkörper nicht unzerstört aus der Spritzgussform entnehmen ließen.
- 20 IV. Herstellung von Folien
- IVa Die unter I. und II. erhaltenen Formmassen wurden bei 160 °C geschmolzen und standardgemäß zu Folienware mit einer Dicke von 100 µm verarbeitet. Die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften und Ermittlung der Bioabbaubarkeit sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Bestimmung der Standzeiten wurde wie folgt durchgeführt: Beutel der
- 25 Abmessung 8 x 2 cm aus den 100 µm Folien wurden mit je 50 g einer Modell-Biomüllmischung aus kleingeschnittenen Karotten, Kartoffeln, Kohl, Knoblauch, Paprika, Zwiebeln, Äpfeln, Bananen, Birnen, Orangen, Kiwi und Zitronen be-
- 30 füllt und verschweißt. Es wurde der Zeitpunkt bestimmt, an dem erste Risse oder Löcher in der Folie auftraten.
- 35 IVb Als Vergleichsversuche wurden wie oben beschrieben Folienware mit dem unkonfektionierten, wie unter Ia beschrieben hergestellten Copolyester und mit unter Ia beschrieben hergestellten Copolyester, der mit einem konventionellen Füllmaterial (Kreide) auf einen Füllgrad von
- 40 von 0 bis 60 Gew.-% konfektioniert war, hergestellt (Vergleichsbeispiele VB1 bis VB5). Die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften und Ermittlung der Bioabbaubarkeit sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Biologische Abbaubarkeit von Spritzguss-Formkörpern

	Herstellung	HS <sup>1)</sup> [Gew.-%]	Mineral- gehalt <sup>2)</sup>	Streck- spannung <sup>3)</sup> [MPa]	Reiß- festigkeit <sup>4)</sup> [MPa]	E-Modul <sup>5)</sup>	Gewichtsver- lust nach 8 Wochen <sup>6)</sup> [%]	Gewichtsver- lust nach 12 Wochen <sup>6)</sup> [%]
B5	Ia/Ib/IIIa	2,0	1,5	7,8	17,4	89	4,63	10,23
B6	Ia/Ib/IIIa	4,0	3,0	8,6	17,5	135	4,25	10,29
B7	Ia/Ib/IIIa	6,0	4,5	9,5	16,8	177	3,65	9,16
B8	II/IIIa	6,0	4,5	10,3	18,4	183	n. B.	n. B.

1) Hydrophobiertes Schichtsilikat Cloisite 30 A (Fa. Southern Clay Product)

2) bestimmt nach Veraschung der Formkörper

3) nach ISO 527-2

4) nach ISO 527-2

5) nach ISO 1133 eU

6) Mittelwerte aus jeweils zwei Spritzguss-Formkörpern

n. B. nicht bestimmt

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften und biologische Abbaubarkeit der Folien

Bei- spiel	Her- stel- lung	HS <sup>1)</sup> [%]	FM <sup>2)</sup> [%]	mechanische Eigenschaften										Biologische Abbaubar- keit: Gewichtsverlust in [%] nach				Stand- zeit [Tage]
				Streckspannung [N/mm <sup>2</sup> ] <sup>3)</sup>			Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ] <sup>3)</sup>			Reißdehnung [%] <sup>3)</sup>			14 Ta- gen	21 Ta- gen	28 Ta- gen			
				längs	quer		längs	quer		längs	quer							
VB1	Ia/IVb	0	0	5,6 ±0,3	3,9 ±0,5		32,6 ±2,0	19,1 ±3,9		600 ±30	1020 ±90		-	23±4	-	38±4		
B1	Ia/Ib/ IVa	2	0	7,6 ±0,8	4,7 ±0,6		37,7 ±7,0	18,1 ±4,3		670 ±20	920 ±70		18±6	35±8	54±4	36±5		
B2	Ia/Ib/ IVa	4	0	6,9 ±0,7	5,1 ±0,8		30,4 ±5,3	21,8 ±4,3		690 ±50	930 ±60		20±1	27±6	50±4	38±6		
B3	Ia/Ib/ IVa	6	0	6,4 ±0,8	5,5 ±1,0		29,1 ±4,0	21,2 ±2,8		640 ±20	950 ±50		18±1	32±3	51±3	35±4		
B4	II/IVa	6	0	7,4 ±0,6	4,3 ±0,4		33,9 ±3,9	20,1 ±4,1		610 ±50	980 ±50		18±3	n.b.	50±4	36±4		
VB2	Ia/IVb	0	15	5,7 ±0,3	n.b.		22,5 ±3,1	n.b.		550 ±40	n.b.		n.b.	25±7	n.b.	33±8		
VB3	Ia/IVb	0	30	6,1 ±0,6	n.b.		18,8 ±4,2	n.b.		480 ±50	n.b.		n.b.	39±4	n.b.	22±5		
VB4	Ia/IVb	0	45	6,7 ±0,8	n.b.		13,9 ±3,0	n.b.		410 ±70	n.b.		n.b.	52±9	n.b.	19±7		
VB5	Ia/IVb	0	60	9,6 ±1,5	n.b.		10,8 ±4,1	n.b.		310 ±90	n.b.		n.b.	100	n.b.	12±3		

1) Hydrophobiertes Schichtsilikat Cloisite 30 A (Fa. Southern Clay Product) 2) Füllmaterial: Kreide

3) Bestimmt nach DIN; n.b. = nicht bestimmt

## Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare, thermoplastische Formmasse, enthaltend  
5  
a) wenigstens einen biologisch abbaubaren, thermoplastischen Copolyester und  
b) 0,01 bis 15 Gew.-% wenigstens eines hydrophob modifizierten Schichtsilikats, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
10 thermoplastischen Formmasse.
2. Formmasse nach Anspruch 1, wobei das hydrophob modifizierte Schichtsilikat in der Formmasse einen Schichtabstand im Bereich von 5 bis 200 Å aufweist.  
15
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Schichtsilikat vor der Hydrophobierung eine Kationenaustauschkapazität von mindestens 50 Milliäquivalenten pro 100 g aufweist.  
20
4. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in den hydrophobierten Schichtsilikaten die Metallionen wenigstens teilweise gegen organische oder anorganische Kationen ausgetauscht sind, die wenigstens einen organischen Rest tragen.  
25
5. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Copolyester wenigstens drei Komponenten, ausgewählt unter Komponenten A und B, und gegebenenfalls eine oder mehrere  
30 weitere Komponenten C enthält, wobei die Komponente A wenigstens eine Dicarbonsäure oder ein esterbildendes Derivat oder Mischungen davon, die Komponente B wenigstens eine Diolkomponente und die Komponente C Tri- und Polyole, Di- und Polyamine, Aminoalkohole, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren,  
35 Tri- und Polycarbonsäuren, Bisoxazoline und Isocyanate umfasst.

40

45

## 29

6. Formmasse nach Anspruch 5, worin der Copolyester als Komponente A 30 bis 95 Mol-% wenigstens einer aliphatischen Dicarbonsäure und 5 bis 70 Mol-% wenigstens einer aromatischen Dicarbonsäure oder esterbildende Derivate dieser Dicarbonsäuren oder Gemische der Dicarbonsäuren und ihrer esterbildenden Derivate, und als Komponente B wenigstens eine Diolkomponente, ausgewählt unter C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkandiolen und C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkandiolen oder Mischungen davon, enthält.
- 10 7. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gehalt an sonstigen Zusätzen im Bereich von 0,1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Anteil an Copolyester, liegt.
8. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei man wenigstens einen Copolyester und wenigstens ein hydrophobisiertes Schichtsilikat vermischt und unter Erweichen oder Schmelzen wenigstens des Copolyesters homogenisiert.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei man wenigstens einen Teil der den Copolyester konstituierenden Komponenten mit dem hydrophobierten Schichtsilikat vermischt und/oder homogenisiert, den Rest der Komponenten zugibt und die so erhaltene Mischung zur Reaktion bringt, wobei ein das Schichtsilikat enthaltende Copolyester gebildet wird.
10. Formkörper, Folien oder Fasern, erhältlich aus Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08913

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K9/02 C08K9/04 C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-137113 XP002158599 &amp; JP 05 070696 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 23 March 1993 (1993-03-23) abstract</p>	1-10
A	<p>EP 0 052 459 A (ICI PLC) 26 May 1982 (1982-05-26) example 20; table 4</p>	1-10

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2001

Date of mailing of the international search report

07/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. nal Application No

PCT/EP 00/08913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5070696 A	23-03-1993	JP 3044857 B	22-05-2000
EP 0052459 A	26-05-1982	DE 3168826 D	21-03-1985
		DE 3173154 D	16-01-1986
		EP 0052460 A	26-05-1982
		JP 1782389 C	13-08-1993
		JP 4069186 B	05-11-1992
		JP 57111349 A	10-07-1982
		JP 1888568 C	07-12-1994
		JP 6015604 B	02-03-1994
		JP 57150393 A	17-09-1982
		JP 1782493 C	13-08-1993
		JP 3149255 A	25-06-1991
		JP 4070342 B	10-11-1992
		JP 2577841 B	05-02-1997
		JP 5015383 A	26-01-1993
		US 4393167 A	12-07-1983
		AU 560653 B	16-04-1987
		AU 8410882 A	13-01-1983
		DE 3276072 D	21-05-1987
		EP 0069497 A	12-01-1983
		JP 1956516 C	10-08-1995
		JP 4038763 B	25-06-1992
		JP 58069224 A	25-04-1983
		JP 2008865 C	11-01-1996
		JP 6172501 A	21-06-1994
		JP 7047623 B	24-05-1995
		NZ 201054 A	08-11-1985
		SU 1375143 A	15-02-1988
		US 4477654 A	16-10-1984



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08913

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K9/02 C08K9/04 C08L67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-137113 XP002158599 & JP 05 070696 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 23. März 1993 (1993-03-23) Zusammenfassung	1-10
A	EP 0 052 459 A (ICI PLC) 26. Mai 1982 (1982-05-26) Beispiel 20; Tabelle 4	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkzeichen

PCT/EP 00/08913

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 5070696 A	23-03-1993	JP 3044857 B	22-05-2000
EP 0052459 A	26-05-1982	DE 3168826 D	21-03-1985
		DE 3173154 D	16-01-1986
		EP 0052460 A	26-05-1982
		JP 1782389 C	13-08-1993
		JP 4069186 B	05-11-1992
		JP 57111349 A	10-07-1982
		JP 1888568 C	07-12-1994
		JP 6015604 B	02-03-1994
		JP 57150393 A	17-09-1982
		JP 1782493 C	13-08-1993
		JP 3149255 A	25-06-1991
		JP 4070342 B	10-11-1992
		JP 2577841 B	05-02-1997
		JP 5015383 A	26-01-1993
		US 4393167 A	12-07-1983
		AU 560653 B	16-04-1987
		AU 8410882 A	13-01-1983
		DE 3276072 D	21-05-1987
		EP 0069497 A	12-01-1983
		JP 1956516 C	10-08-1995
		JP 4038763 B	25-06-1992
		JP 58069224 A	25-04-1983
		JP 2008865 C	11-01-1996
		JP 6172501 A	21-06-1994
		JP 7047623 B	24-05-1995
		NZ 201054 A	08-11-1985
		SU 1375143 A	15-02-1988
		US 4477654 A	16-10-1984